

单体光交联制备液晶垂直取向膜^{*}

于 涛 彭增辉 阮圣平 宣 丽[†]

(中国科学院激发态开放研究实验室,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,长春 130022)

(2003 年 5 月 13 日收到,2003 年 6 月 16 日收到修改稿)

提出光敏单体紫外光聚合制备液晶垂直取向膜的方法,并在实验中证实了方法的可行性.实验中采用六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体,在紫外光作用下单体发生光交联反应,形成的聚合膜能够诱导液晶分子垂直排列.制备过程简单,不需要高温热处理过程.从紫外吸收光谱和红外吸收光谱分析发现,单体具有较好的光敏性和聚合度.取向膜经过 120℃ 高温处理仍然具有良好的取向性质.

关键词:光敏单体,光交联,液晶,垂直取向膜,六氟双酚 A 双肉桂酸酯

PACC:8250,6800

1. 引 言

液晶显示器以其平板、易携带、低功耗、无电磁辐射的特点在信息显示领域中备受人们的青睐,然而视角窄、响应速度慢的缺点限制了液晶显示器的应用.虽然铁电液晶响应速度远远大于向列相液晶,但是至今还没有找到一种能够稳定排列的取向方法.在扭曲向列相液晶显示(TNLCD)、超扭曲向列相液晶显示(STNLCD)、薄膜晶体管扭曲向列相液晶显示(TFTNLCD)、垂直排列液晶显示(VALCD)模式中,VALCD 的响应速度最快,而且对比度高,并已在反射式液晶显示器上得到应用^[1-3].近年来,多畴垂直排列(MVA)显示模式的提出不仅提高了响应速度,而且解决了液晶显示器视角狭小的缺点^[4,5],所以对液晶垂直排列的研究成为当今的一个热点.垂直取向方法包括倾斜蒸镀 SiO₂ 法^[6]、LB 膜法^[7]、高分子旋涂法^[8]等.垂直取向膜的制备过程一般采用非摩擦取向过程,取向材料多为带有烷基链的聚酰亚胺或聚酰胺酸^[9],制备过程需要高温热处理过程,用以除去溶剂和亚胺化过程.高温的热处理过程限制了基板的选择,而且对于基板上已形成的驱动电路会造成一定伤害.为了进一步简化制备过程,降低热处理温度,我们提出了采用预聚物单体光聚合直

接形成垂直取向膜的方法,制备过程只需一步,不需要高温热处理.实验中采用六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体,在溶剂四氢呋喃中溶解,旋涂于基板后形成单体薄膜.经紫外光光照后,单体发生交联聚合,聚合膜不溶于常用溶剂,热稳定性可以达到 120℃.

2. 实 验

2.1. 取向膜的制备

将质量百分比浓度为 5wt% 的单体溶解于四氢呋喃中,六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体的化学结构式如图 1. 超声振荡离心后旋涂于 CaF₂ 基板和 ITO 玻璃基板上,转速为 1500r/s,时间为 10s.其中 CaF₂ 基板用于紫外光谱和红外光谱的测试,ITO 玻璃基板用于热稳定性和预倾角的测试.旋涂后的基板直接光照,基板表面垂直于入射光方向.光源采用 300W Hg-Xe 灯,采用 280nm 带通片(Model 58600 ORIEL),光源经过准直后,光功率密度为 0.5mW/cm².

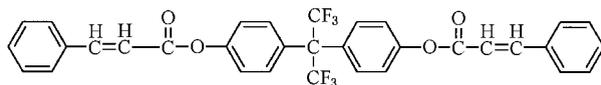


图 1 六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体化学结构式

^{*} 国家自然科学基金(批准号:19974046,59973020,60277033),吉林省科委基金(批准号:20010579)和中国科学院百人计划(批准号:19990359)资助的课题.

[†] E-mail: nlcd@cc. cngh. com

2.2. 光化学反应检测

紫外光光照已涂膜的 CaF_2 基板,不同时间的紫外吸收和红外吸收谱图分别用紫外光谱仪 UV-300 (日本岛津)和红外光谱仪 FTS3000 (美国 BIO-RAD) 记录.

2.3. 取向方向和热稳定性测试

取光照后的涂膜 ITO 玻璃基板做成液晶盒,盒厚为 $40\mu\text{m}$, 隔垫物为聚酰亚胺薄膜. 液晶 5CB ($T_{\text{NI}} = 35^\circ\text{C}$, 日本 Merck) 在各向同性态注入,自然冷却至室温. 在偏光显微镜锥光系统下观察液晶取向排列情况. 为观察光聚膜的热稳定性,在做盒前,将有光聚膜的玻璃基板在不同温度下热处理 30min,自然冷却至室温后成盒,注入液晶后测试预倾角大小. 液晶盒厚、热处理装置和预倾角测试均采用液晶综合参数测试仪 LCD560I (北方液晶中心制).

3. 结果与讨论

3.1. 紫外吸收光谱

图 2 为不同光照能量,单体薄膜紫外吸收的变化. 谱图可以看出,峰值在 280nm 处出现宽的吸收峰,是由于 $\text{C}=\text{C}$ 双键的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁引起的吸收,吸收峰随着光照能量的增加而明显降低,光照能量达到 $0.3\text{J}/\text{cm}^2$, 已有 49.6% 的 $\text{C}=\text{C}$ 双键参与反应,当光照能量达到 $2.4\text{J}/\text{cm}^2$ 时,吸收峰几乎消失. 肉桂酸在紫外光作用下会发生顺反异构反应,所以说光交联反应发生的同时会伴随着异构反应的发生,可是在异构反应过程中,苯环的空间位置会发生转动,这需要一定的自由空间. 液体中异构反应发生相对固体来讲更容易发生,而对于固体薄膜来讲,苯环的空间旋转需要的自由空间受到限制, Egerton 等人^[10] 研究发现,对于聚乙烯肉桂酸酯来讲,光照产物中,异构产物小于 10%. 就我们研究的系统而言,单体相遇能够发生二聚反应的概率远远大于肉桂酸侧链类聚合物^[11]. 肉桂酸聚合物中主链作用限制了侧链肉桂酸分子在特定位置相遇发生二聚的概率. 反应中使用非偏振紫外光的照射,可以更大限度的满足不同跃迁矩方向的分子吸收,导致光交联反应度的提高,从而提高薄膜的稳定性. 单体薄膜聚合后,我们发现,即使长时间放置于四氢呋喃溶剂中,

取向膜也不会溶解,这说明光交联反应在整个光反应中起了主要作用.

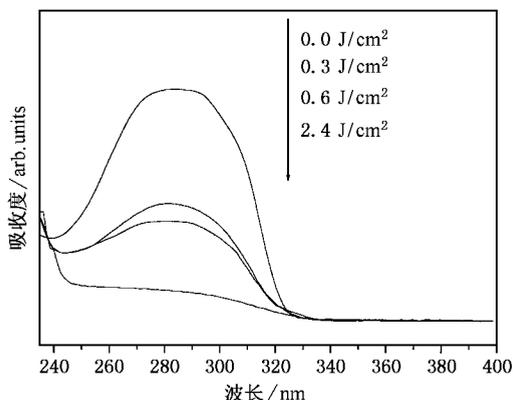


图 2 不同光照能量紫外光谱的变化

3.2. 红外吸收光谱

红外光谱可以进一步表征光化学反应的动力学过程. 图 3 为不同光照能量下,薄膜红外吸收光谱的变化. 1635cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 双键的振动吸收峰,随着光照能量的增加,吸收峰迅速降低. 同时, 1735cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰移向高波数,在 1752cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 的新的振动吸收峰,这是因为二聚反应的发生使原来的共轭结构被打破, $\text{C}=\text{O}$ 共轭振动吸收减弱,非共轭振动增强. 这已在许多文献中得到证实^[12,13],发生如图 4 所示的链状聚合.

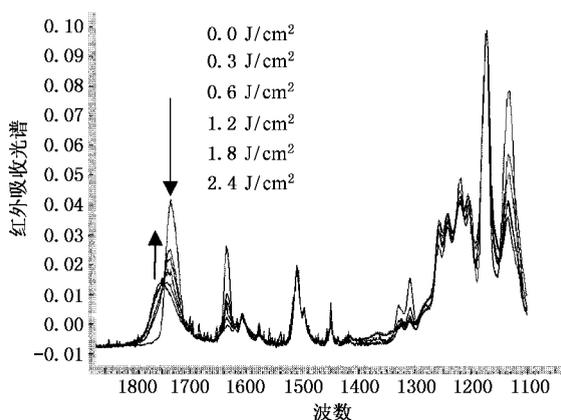


图 3 不同光照能量的红外光谱变化

当光照能量达到 $2.4\text{J}/\text{cm}^2$, 接近 86% 的 $\text{C}=\text{C}$ 双键消失. 值得注意的是 1511cm^{-1} 处苯环的骨架振动吸收和 1174cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}$ 酯基的振动吸收强度光照前后并没有发生变化. 这说明光化学反应中是以光交联反应为主,光降解反应不起主导作用. 在

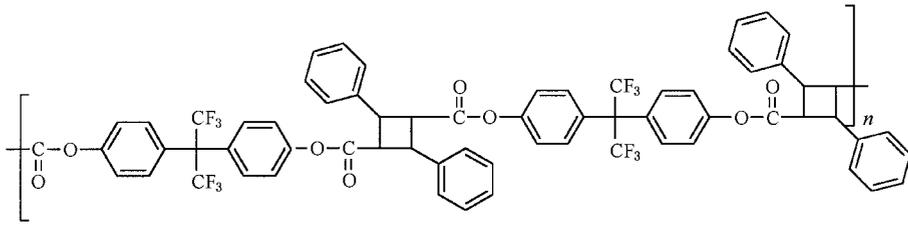
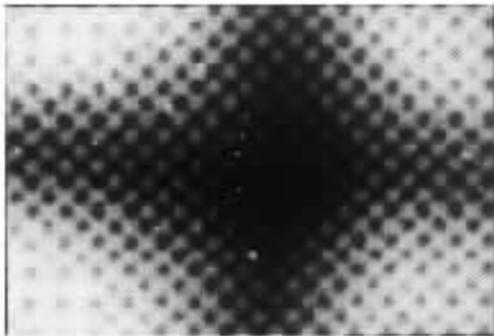


图 4 单体链状聚合反应

1417 cm^{-1} 和 1368 cm^{-1} 处出现新的振动,我们推测这是环加成反应的产物.

3.3. 液晶的排列取向

液晶盒在准直光的偏光显微镜下观察,发现当偏振片正交时,旋转转台,视场一直处于取向均匀的暗态.为了进一步验证是否垂直取向,采用锥光系统观察,视场中央可以看到图 5 所示的黑十字刷,而且黑十字刷并不随液晶盒的旋转而转动,可以证实液晶确实处于垂直排列状态.

图 5 偏光显微镜锥光系统下的黑十字刷($\times 100$)

3.4. 热稳定性

图 6 为取向膜热处理温度和预倾角的关系.对

于光照能量为 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ 的取向膜,即使 120°C 热处理 30 min,预倾角仍接近 90° .这说明,聚合后的单体薄膜具有较好的热稳定性.

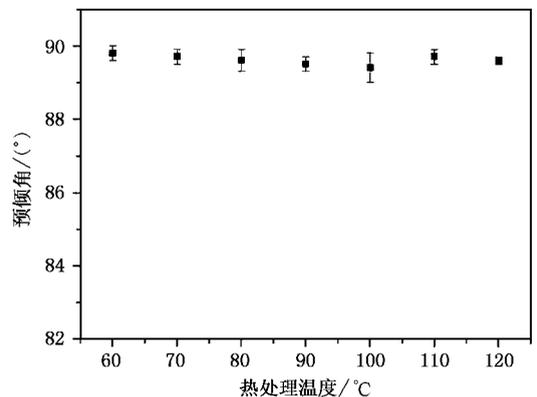


图 6 取向膜热处理温度与预倾角关系

4. 结 论

利用六氟双酚 A 双肉桂酸酯光敏单体直接光聚合,制备了具有较好稳定性的液晶垂直取向膜.整个制备过程与传统方法相比更为简单,且不需要高温的热处理过程,更适合于柔性基板的垂直取向处理.

[1] Dae-Shik Seo, Jeong-Ho Lee, Hyang-Yul Kim 2000 *Liq. Cryst.* **27** 1147
 [2] Jeoung-Yeon HWANG, Dae-Shik SEO 2001 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **368** 4213
 [3] Jeoung-Yeon HWANG, Dae-Shik SEO, Jae-Hyung KIM 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 263
 [4] Yoshida H, Seino T, Koike Y 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L1449
 [5] Hidefumi Yoshida, Tsutomu Seino and Yoshio Koike 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L1449
 [6] Hiroshima K 1982 *Jap. J. Appl. Phys.* **21** L761
 [7] Lü R B *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2289 [吕瑞波等 1999 物理

学报 **48** 2289]
 [8] Akiyama H, Iimura Y 2001 *Jap. J. Appl. Phys.* **40** L765
 [9] Hidenari Akiyama, Yasufumi Iimura 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L765
 [10] Egerton P L, Pitts E and Reisner A 1981 *Macromolecules* **14** 95
 [11] Liang Z Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1114 [in Chinese] 梁兆颜等 2000 物理学报 **49** 1114]
 [12] Perny S, Le barny P, Delaire J, Buffeteau T and Sourisseau C 2000 *Liq. Cryst.* **27** 341
 [13] Kawatsuki N *et al* 1999 *J. Poly. Sci.* **37** 4000

Vertically aligned films for liquid crystals fabricated by monomer photo-crosslinking^{*}

Yu Tao Peng Zeng-Hui Ruan Sheng-Ping Xuan Li[†]

(*The key laboratory of Excited State Processes , Chinese Academy of Sciences ; Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130022 ,China*)

(Received 13 May 2003 ; revised manuscript received 16 June 2003)

Abstract

A new method to fabricate vertically aligned films for liquid crystals was proposed and studied experimentally. Photosensitive monomers of hexafluorobiphenol A dicinnamic esters were crosslinked by exposure under ultraviolet light. The obtained films could induce vertical alignment of liquid crystals. The process of the film making was very simple and did not need annealing at high temperatures. UV-visible spectra and polarized FT-IR spectra revealed that the photo-crosslinking reaction happened and reaction degree was rather high after the exposure under ultraviolet light. The stability of the aligned film could be kept to 120°C.

Keywords : photosensitive monomer , photo-crosslinking , liquid crystal , vertically aligned film , hexafluorobiphenol A dicinnamic ester

PACC : 8250 , 6800

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 19974046 , 59973020 , 60277033) , the Natural Science Foundation of Jilin Province of China(Grant No. 20010579) and the Program of CAS Hundred Talents(Grant No. 19990359).

[†] Corresponding author. E-mail : nlcd@cc.cngb.com